

**ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT AND MANUFACTURE THEREOF**

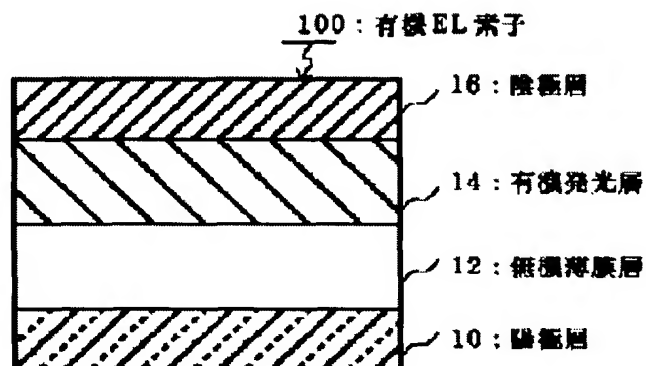
**Patent number:** JP2000235893  
**Publication date:** 2000-08-29  
**Inventor:** KAWAMURA HISAYUKI; NAKAMURA HIROAKI;  
HOSOKAWA CHISHIO  
**Applicant:** IDEMITSU KOSAN CO  
**Classification:**  
- international: **C09K11/06; H01L51/50; H05B33/10; H05B33/14;  
H05B33/22; C09K11/06; H01L51/50; H05B33/10;  
H05B33/14; H05B33/22; (IPC1-7): H05B33/22;  
C09K11/06; H05B33/10; H05B33/14**  
- european:  
**Application number:** JP19990036420 19990215  
**Priority number(s):** JP19990036420 19990215

Report a data error here

**Abstract of JP2000235893**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To improve durability, to lower the driving voltage, and to raise the light emitting luminance by providing an inorganic thin film layer between a positive electrode layer and an organic light emitting layer and/or between a negative electrode layer and the organic light emitting layer, and giving the predetermined value to an intermediate level of the inorganic thin film layer for charge injection in response to the position of the inorganic thin film layer.

**SOLUTION:** A positive electrode layer 10, an inorganic thin film layer 12, an organic light emitting layer 14 and a negative electrode layer 16 are laminated on a board in this order. In the case where the inorganic thin film layer 12 is provided between the positive electrode layer 10 and the organic light emitting layer 14, the intermediate level thereof is set at a value smaller than the ionizing potential of the organic light emitting layer 14, and in the case where the inorganic thin film layer 12 is provided between the negative electrode layer 16 and the organic light emitting layer 14, the intermediate level of the inorganic thin film layer 12 is set at a value larger than the electron affinity of the organic light emitting layer 14, and charge injection is performed through the intermediate level of the inorganic thin film layer 12. With this structure, charge injection is facilitated without utilizing the tunnel effect at the time of injecting charge. Consequently, driving voltage is lowered, light emitting luminance is raised, and durability is improved.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
**特開2000-235893**

(P 2 0 0 0 - 2 3 5 8 9 3 A)

(43) 公開日 平成12年8月29日 (2000. 8. 29)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>

H05B 33/22

識別記号

F I

H05B 33/22

テマコード (参考)

C 3K007

A

C09K 11/06

615

C09K 11/06

615

620

620

625

625

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全16頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平11-36420

(71) 出願人 000183646

出光興産株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(22) 出願日

平成11年2月15日 (1999. 2. 15)

(72) 発明者 川村 久幸

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

(72) 発明者 中村 浩昭

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

(72) 発明者 細川 地潮

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

(74) 代理人 100086759

弁理士 渡辺 喜平

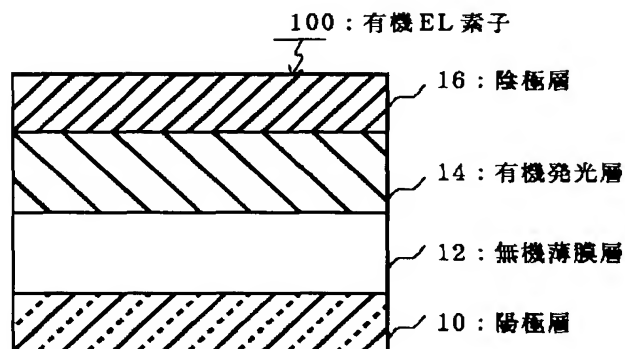
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 駆動電圧が低く、しかも発光輝度が高い上に、耐久性に優れた有機EL素子およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 少なくとも陽極層と、有機発光層と、陰極層とを順次に有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、陽極層と有機発光層との間および陰極層と有機発光層との間、あるいはいずれか一方の間に、Ge, Sn, Zn, Cd等のA群から選択される無機化合物および周期率表5A~8族のB群から選択される無機化合物を含有する無機薄膜層を設ける。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも陽極層と、有機発光層と、陰極層とを順次に有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、

前記陽極層と有機発光層との間および前記陰極層と有機発光層との間、あるいはいずれか一方の間に無機薄膜層を設け、

前記陽極層と有機発光層との間に無機薄膜層を設けた場合には、当該無機薄膜層の中間準位を、前記有機発光層のイオン化ポテンシャルよりも小さい値とし、前記陰極層と有機発光層との間に無機薄膜層を設けた場合には、当該無機薄膜層の中間準位を、前記有機発光層の電子親和力よりも大きい値とし、

前記無機薄膜層の中間準位を介して電荷注入を行うことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項2】 少なくとも陽極層と、有機発光層と、陰極層とを順次に有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、

前記陽極層と有機発光層との間および前記陰極層と有機発光層との間、あるいはいずれか一方の間に、

下記A群から選択される少なくとも一つの化合物およびB群から選択される少なくとも一つの化合物を含有する無機薄膜層を設けてなる有機エレクトロルミネッセンス素子。

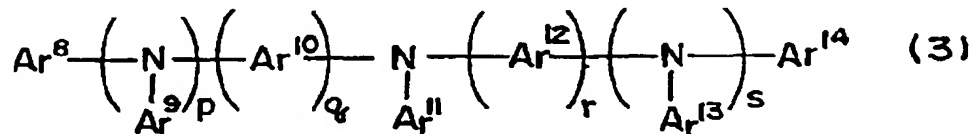
A群：Si、Ge、Sn、Pb、Ga、In、Zn、Cd、Mgのカルコゲナイドまたはこれらの窒化物

B群：周期率表5A～8族の化合物

【請求項3】 前記無機薄膜層のバンドギャップエネルギーの値をBa、前記有機発光層のバンドギャップエネルギーの値をBhとしたときに、Ba>Bhの関係を満足してなる請求項2に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項4】 前記A群の無機化合物が、Si、Ge、Sn、Zn、CdおよびMgのカルコゲナイドまたはその窒化物である請求項2または3に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項5】 前記B群の無機化合物が、Ru、V、M



【一般式(3)中、Ar<sup>8</sup>およびAr<sup>14</sup>は、炭素数が6～40の芳香族基であり、Ar<sup>9</sup>～Ar<sup>13</sup>は、それぞれ水素原子または炭素数が6～40の芳香族基であり、Ar<sup>8</sup>～Ar<sup>14</sup>の少なくとも一つはスチリル基で置換されており、縮合数p、q、r、sは、それぞれ0または1である。】

【請求項9】 請求項1～8のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法において、

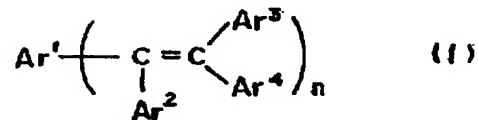
o、Re、PdおよびIrの酸化物である請求項2～4のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項6】 前記無機薄膜層の全体量を100at. %としたときに、前記B群の無機化合物の含有量を0.1～50at. %の範囲内の値としてなる請求項2～5のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項7】 前記無機薄膜層の膜厚を1～100nmの範囲内の値としてなる請求項1～6のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

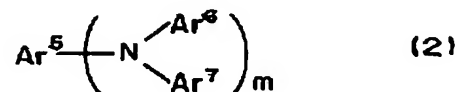
【請求項8】 前記有機発光層が、下記一般式(1)～(3)で表されるスチリル基を有する芳香族化合物の少なくとも一つを含んでなる請求項1～7のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【化1】



【一般式(1)中、Ar<sup>1</sup>は、炭素数が6～40の芳香族基であり、Ar<sup>1</sup>、Ar<sup>3</sup>、およびAr<sup>4</sup>は、それぞれ水素原子または炭素数が6～40の芳香族基であり、Ar<sup>1</sup>、Ar<sup>3</sup>、Ar<sup>4</sup>、およびAr<sup>4</sup>の少なくとも一つは芳香族基であり、縮合数nは、1～6の整数である。】

【化2】



【一般式(2)中、Ar<sup>5</sup>は、炭素数が6～40の芳香族基であり、Ar<sup>6</sup>およびAr<sup>7</sup>は、それぞれ水素原子または炭素数が6～40の芳香族基であり、Ar<sup>5</sup>、Ar<sup>6</sup>およびAr<sup>7</sup>の少なくとも一つはスチリル基で置換されており、縮合数mは、1～6の整数である。】

【化3】

前記無機薄膜層をスパッタリング法により形成し、前記有機発光層を真空蒸着法により形成することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機EL素子とも称する場合がある。）およびその製造方法に関する。さらに詳し

くは、民生用および工業用の表示機器（ディスプレイ）あるいはプリンターヘッドの光源等に用いて好適な有機EL素子およびその製造方法に関する。

#### 【0002】

【従来の技術】従来、電極間に有機発光層を挟持した有機EL素子が、以下に示す理由等から鋭意研究開発されている。

(1) 完全固体素子であるため、取り扱いや製造が容易である。

(2) 自己発光が可能であるため、発光部材を必要としない。

(3) 視認性に優れているため、ディスプレイに好適である。

(4) フルカラー化が容易である。

しかしながら、有機発光層は、有機物であり、陰極から電子を注入することが容易でなく、また、一般に電子や正孔を輸送しにくいと、劣化しやすく、長期間使用すると、リーク電流が生じやすいという問題が見られた。

【0003】そこで、特開平8-288069号公報に、長期間の使用を可能にすべく、電極と有機発光層との間に、絶縁性薄膜層を備えた有機EL素子が開示されている。この公報に開示された有機EL素子は、具体的には、陽極層と有機発光層との間、あるいは陰極層と有機発光層との間に、窒化アルミニウムや窒化タンタル等からなる絶縁性薄膜層が備えられた構成としてある。

【0004】また、特開平9-260063号公報に、m-MTDAやテトラアリアルジアミン誘導体等を使用することのない低コストの有機EL素子を提供することを目的として、電極と有機発光層との間に、NiOにIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZnO、SnO<sub>2</sub>またはB、P、C、N、Oの少なくとも一つを添加した無機材料層、あるいはNi<sub>1-x</sub>O（0.05 ≤ x ≤ 0.5）よりなる無機材料層を形成した有機EL素子が開示されている。

#### 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、特開平8-288069号公報に開示された有機EL素子は、絶縁性薄膜層に窒化アルミニウムや窒化タンタル等を使用しているため、イオン化ポテンシャルの値が大きすぎるため、結果として駆動電圧が高くなりやすいという問題が見られた。すなわち、これらの無機化合物からなる無機薄膜層は、電気絶縁層であって、イオン化エネルギーが過度に大きいため、陽極からトンネル効果により正孔が注入されていた。したがって、所定の発光輝度を得るためには、有機EL素子の電極間に、高い電圧を印加する必要があった。

【0006】また、特開平9-260063号公報に開示された有機EL素子は、NiOを主成分として用いることを特徴としており、無機材料層に使用可能な材料の選択性が過度に制限され、しかも、発光効率が低いという問題が見られた。

【0007】そこで、本発明の発明者らは上記問題を鋭意検討したところ、有機EL素子に無機薄膜層を設けた場合であっても、例えば、特定の無機化合物を複数組み合わせることで無機薄膜層を構成することにより、無機薄膜層中に中間準位を形成して電荷を注入することができることを見出した。すなわち、本発明は、特定の無機薄膜層を備えた、耐久性に優れるとともに、駆動電圧が低く、しかも発光輝度が高い有機EL素子、およびそのような有機EL素子が効率的に得られる有機EL素子の製造方法を提供することを目的とする。

#### 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明一つの態様は、少なくとも陽極層と、有機発光層と、陰極層とを順次に有する有機EL素子において、陽極層と有機発光層との間に無機薄膜層を設けた場合には、当該無機薄膜層の中間準位を、有機発光層のイオン化ポテンシャルよりも小さい値とし、陰極層と有機発光層との間に無機薄膜層を設けた場合には、当該無機薄膜層の中間準位を、有機発光層の電子親和力よりも大きい値とし、無機薄膜層の中間準位を介して電荷注入を行うことを特徴とする有機EL素子である。このように構成することにより、電荷の注入の際にトンネル効果を利用することがなく電荷の注入が容易となる。したがって、駆動電圧が低くなり、しかも発光輝度が高く、耐久性に優れた有機EL素子を得ることができる。なお、無機薄膜層における中間準位とは、無機薄膜層の価電子帯レベル（有機物のイオン化ポテンシャル）と、伝導帯レベル（有機物の電子親和力）との間に存在するエネルギー準位のことである。この中間準位は、蛍光スペクトルや電子物性を測定することにより、求めることができる。そして、陽極側に設けた無機薄膜層と有機発光層との間に、さらに有機発光層以外の有機層を、無機薄膜層に隣接して設けた場合には、無機薄膜層の中間準位を、この有機層のイオン化ポテンシャルよりも小さい値とすれば良く、その場合には、無機薄膜層の中間準位が、有機発光層のイオン化ポテンシャルよりも必ずしも小さい値でなくとも良い。また、無機薄膜層に中間準位をより確実に形成するために、陽極層と有機発光層との間に無機薄膜層を設けた場合には、無機薄膜層のエネルギーレベルを、陽極層の仕事関数と有機発光層のイオン化ポテンシャルとの間のエネルギーレベルとし、陰極層と有機発光層との間に無機薄膜層を設けた場合には、陰極層の仕事関数と有機発光層の電子親和力との間のエネルギーレベルとすることがより好ましい。また、このような有機EL素子としては、具体的に、下記A群から選択される少なくとも一つの化合物およびB群から選択される少なくとも一つの無機化合物を含有する無機薄膜層を含む有機EL素子が挙げられる。

A群：Si、Ge、Sn、Pb、Ga、In、Zn、Cd、Mgのカルコゲナイドまたはこれらの窒化物

B群：周期率表5A～8族の化合物

すなわち、このようにA群の無機化合物と、B群の無機化合物とを組み合わせる使用することにより、無機薄膜層に確実に中間準位を形成することができる。したがって、この中間準位を経由して、低電圧での電荷の注入が可能となり、耐久性に優れるとともに、発光輝度が高い有機EL素子を得ることができる。また、A群の無機化合物と、B群の無機化合物との組み合わせであれば、透明性を損なうこともない。

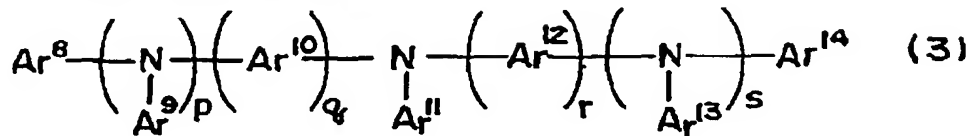
【0009】また、本発明の有機EL素子を構成するにあたり、無機薄膜層のバンドギャップエネルギーの値をBa、有機発光層のバンドギャップエネルギーの値をBhとしたときに、 $Ba > Bh$ の関係を満足することが好ましい。このように構成すると、光の透過率が向上し、外部に取り出すことができる光量（光の取り出し効率）を多くすることができる。

【0010】また、本発明の有機EL素子を構成するにあたり、A群の無機化合物が、Si、Ge、Sn、ZnおよびCdのカルコゲナイドまたはその窒化物であることが好ましい。これらの化合物は、A群の無機化合物の中でも特に励起状態を長く維持することができるため、消光性が低くなり、外部に取り出すことができる光量を多くすることができる。

【0011】また、本発明の有機EL素子を構成するにあたり、B群の無機化合物が、Ru、V、Mo、Re、PdおよびIrの酸化物であることが好ましい。これらの化合物を使用することにより、無機薄膜層により確実に中間準位を形成することができる。なお、これらのB群の無機化合物を含む無機薄膜層は、陽極と、有機発光層との間に設けることが好ましい。

【0012】また、本発明の有機EL素子を構成するにあたり、無機薄膜層の全体量を100at. %としたときに、B群の無機化合物の含有量を0.1～50at. %の範囲内の値とすることが好ましい。このような範囲内の値とすることにより、高い透明性（光透過率）を維持したまま、無機薄膜層のイオン化ポテンシャルの調整がより容易となる。

【0013】また、本発明の有機EL素子を構成するに



【0020】〔一般式(3)中、 $Ar^8$ および $Ar^{14}$ は、炭素数が6～40の芳香族基であり、 $Ar^9 \sim Ar^{13}$ は、それぞれ水素原子または炭素数が6～40の芳香族基であり、 $Ar^8 \sim Ar^{14}$ の少なくとも一つはスチリル基で置換されており、縮合数p、q、r、sは、それぞれ0または1である。〕

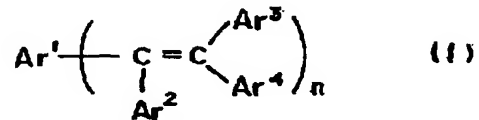
【0021】また、本発明の別の態様は、上述したいずれかの有機EL素子の製造方法であり、無機薄膜層をス

あたり、無機薄膜層の膜厚を1～100nmの範囲内の値とするのが好ましい。このように構成することにより、より耐久性に優れるとともに、駆動電圧が低く、しかも発光輝度が高い有機EL素子を得ることができる。また、このような範囲の膜厚であれば、有機EL素子の厚さが過度に厚くなることもない。

【0014】また、本発明の有機EL素子を構成するにあたり、有機発光層が、下記一般式(1)～(3)で表されるスチリル基を有する芳香族化合物の少なくとも一つを含むことが好ましい。

【0015】

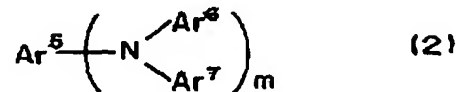
〔化4〕



【0016】〔一般式(1)中、 $Ar^1$ は、炭素数が6～40の芳香族基であり、 $Ar^1$ 、 $Ar^3$ 、および $Ar^4$ は、それぞれ水素原子または炭素数が6～40の芳香族基であり、 $Ar^1$ 、 $Ar^2$ 、 $Ar^3$ 、および $Ar^4$ の少なくとも一つは芳香族基であり、縮合数nは、1～6の整数である。〕

【0017】

〔化5〕



【0018】〔一般式(2)中、 $Ar^5$ は、炭素数が6～40の芳香族基であり、 $Ar^6$ および $Ar^7$ は、それぞれ水素原子または炭素数が6～40の芳香族基であり、 $Ar^5$ 、 $Ar^6$ および $Ar^7$ の少なくとも一つはスチリル基で置換されており、縮合数mは、1～6の整数である。〕

【0019】

〔化6〕

パタリング法により形成し、有機発光層を真空蒸着法により形成することが好ましい。このように形成すると、緻密で、均一な膜厚を有する無機薄膜層や有機発光層を形成することができる。したがって、より均一な発光輝度を有する有機EL素子を提供することができる。

【0022】

〔発明の実施の形態〕以下、図面を参照して、本発明の実施の形態について具体的に説明する。なお、参照する

図面は、この発明が理解できる程度に各構成成分の大きさ、形状および配置関係を概略的に示してあるに過ぎない。したがって、この発明は図示例にのみ限定されるものではない。また、図面では、断面を表すハッチングを省略する場合がある。

【0023】〔第1の実施形態〕まず、図1を参照して、本発明の有機EL素子における第1の実施形態について説明する。図1は、有機EL素子100の断面図であり、陽極層10、無機薄膜層12、有機発光層14および陰極層16を、基板上（図示せず。）に順次に積層した構造であることを表している。以下、第1の実施形態における特徴的な部分である無機薄膜層12および有機発光層14について中心に説明する。したがって、その他の構成部分、例えば、陽極層10や陰極層16の構成や製法については簡単に説明するものとし、言及していない部分については、有機EL素子の分野において一般的に公知な構成や製法を採用することができる。

#### 【0024】(1) 無機薄膜層

（構成材料）無機薄膜層は、下記A群およびB群の無機化合物を組み合わせる含有する必要がある。

A群：Si、Ge、Sn、Pb、Ga、In、Zn、Cd、Mgのカルコゲナイドまたはこれらの窒化物

B群：周期率表5A～8族の化合物

この理由は、一部上述したように、A群およびB群の無機化合物を組み合わせることにより、初めて耐久性や透明性に優れるとともに、駆動電圧が低く、しかも発光輝度が高い有機EL素子を得ることができるものである。逆に言えば、いずれか一方の無機化合物を使用するのみでは、無機薄膜層中に、いわゆる中間準位を形成することが困難であり、したがって、駆動電圧を低下させたり、耐久性を向上させることができないためである。

【0025】ここで、具体的に好ましいA群の無機化合物として、 $\text{SiO}_x$  ( $1 \leq x \leq 2$ )、 $\text{GeO}_x$  ( $1 \leq x \leq 2$ )、 $\text{SnO}_x$ 、 $\text{PbO}$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{GaO}$ 、 $\text{CdO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{SiN}$ 、 $\text{GaN}$ 、 $\text{ZnS}$ 、 $\text{ZnSe}$ 、 $\text{CdS}$ 、 $\text{CdSe}$ 、 $\text{ZnSSe}$ 、 $\text{CaSSe}$ 、 $\text{MgSSe}$ 、 $\text{GaInN}$ 等が挙げられる。

【0026】また、A群の無機化合物うち、Si、Ge、Sn、Zn、CdおよびMgのカルコゲナイドまたはこれらの窒化物であることが好ましい。この理由も、一部上述したように、これらの無機化合物は、A群の無機化合物の中でも吸収係数が小さく、特に消光性が低く、透明性に優れているため、外部に取り出すことができる光量を多くすることができるためである。なお、Si、Ge、Sn、Zn、CdおよびMgのカルコゲナイドのうちでも、特に酸化物であることが好ましい。

【0027】また、具体的なB群の無機化合物としては、 $\text{RuO}_x$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{MoO}_3$ 、 $\text{Ir}_2\text{O}_3$ 、 $\text{NiO}_2$ 、 $\text{RhO}_x$ 、 $\text{ReO}_x$ 、 $\text{CrO}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{RhO}_x$ 、 $\text{MoO}_x$ 、 $\text{VO}_x$ 等の一種単独または二種以上の組み合わせが

挙げられる。これらのB群の無機化合物うち、Ru、Re、V、Mo、PdおよびIrの酸化物、すなわち、 $\text{RuO}_x$ 、 $\text{ReO}_x$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{MoO}_3$ 、 $\text{MoO}_x$ 、 $\text{PdO}_x$ 、 $\text{Ir}_2\text{O}_3$ であることがより好ましい。この理由も、一部上述したように、これらのB群の無機化合物を使用することにより、無機薄膜層中により確実に中間準位が形成され、電荷の注入が良好となるためである。

【0028】次に、B群の無機化合物の含有量について説明する。かかるB群の無機化合物の含有量を、無機薄膜層の全体量を100at. %としたときに、0.1～50at. %の範囲内の値とすることが好ましい。この理由は、B群の無機化合物の含有量が0.1at. %未満となると、無機薄膜層中に中間準位が形成されない場合があるためであり、一方、B群の無機化合物の含有量が50at. %を超えると、無機薄膜層が着色したり、透明性（光透過率）が低下する場合があるためである。したがって、無機薄膜層における中間準位の形成の容易さと、透明性等とのバランスがより良好となることから、無機薄膜層の全体量を100at. %としたときに、B群の無機化合物の含有量を1～30at. %の範囲内の値とすることがより好ましく、2～20at. %の範囲内の値とすることがさらに好ましい。なお、A群の無機化合物の含有量は、無機薄膜層をA群およびB群の無機化合物から構成する場合には、全体量である100at. %からB群の無機化合物の含有量を差し引いた値となる。したがって、B群の無機化合物の含有量が0.1～50at. %の範囲内の値の場合、A群の無機化合物の含有量は、50～99.9at. %の範囲内の値となる。ただし、無機薄膜層内に、A群およびB群の無機化合物以外の化合物（第三成分）を含む場合には、当該第三成分の含有量を考慮して、A群の無機化合物の含有量を定めることが好ましい。

【0029】（膜厚）また、無機薄膜層の膜厚は、特に制限されるものではないが、具体的に、0.5～100nmの範囲内の値とするのが好ましい。この理由は、無機薄膜層の膜厚が0.5nm未満となると、長期間使用した場合に、ピンホールが生じて、リーク電流が観察される場合があるためであり、一方、無機薄膜層の膜厚が100nmを超えると、駆動電圧が高くなったり、発光輝度が低下する場合があるためである。したがって、耐久性と駆動電圧の値等のバランスがより良好となるため、無機薄膜層の膜厚を0.5～50nmの範囲内の値とするのがより好ましく、0.5～5nmの範囲内の値とするのがさらに好ましい。

【0030】（形成方法）次に、無機薄膜層を形成する方法について説明する。かかる形成方法は特に制限されるものではないが、例えば、スパッタリング法、蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB法等の方法を採用することができるが、特に、高周波マグネトロンスパッタリング法を採用することが好ましい。具体的に、不活性ガス

中、真空度 $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-3}$  Pa、成膜速度 $0.01 \sim 50$  nm/秒、基板温度 $-50 \sim 300$  °Cの条件でスパッタリングすることが好ましい。

【0031】(発光機構)次に、A群およびB群の無機化合物からなる無機薄膜層を設けた場合の発光機構について説明する。従来の有機EL素子において、AlN、Ta<sub>2</sub>N等からなる無機薄膜層を設けた例があり、トンネル効果を利用しているために高い駆動電圧を必要とする問題点があることについては、既に説明したとおりである。そこで、本発明においては、無機薄膜層中にいわゆる中間準位を設けて、それを利用して、低電圧駆動および高発光輝度を可能ならしめている。より具体的には、A群およびB群の無機化合物から無機薄膜層を構成することにより、当該無機薄膜層のエネルギーレベルを、電極層(陽極層、陰極層)の仕事関数と有機発光層の電子親和力との間の値としてあり、これにより形成された中間準位を介して電荷の注入を行うものである。したがって、容易に電荷が有機発光層に注入されるため、低電圧駆動が可能となるとともに、高い発光輝度が得られるものである。また、低電圧駆動が可能となることから、有機EL素子の耐久性も著しく向上するものである。なお、無機薄膜層中の中間準位は、無機薄膜層の内部に存在しても良いし、あるいは、無機薄膜層と有機発光層との界面に存在しても良い。その他、無機薄膜層のエネルギーレベルを、陽極層の仕事関数よりも小さく設定して、有機発光層を電子が通過しないように構成することが好ましい。すなわち、無機薄膜層に電子障壁性を持たせることにより、より高い発光輝度を得ることができる。また、同様の目的のため、無機薄膜層のエネルギーレベルを、陰極層の仕事関数よりも大きく設定して、有機発光層を正孔が通過しないように構成することが好ましい。

#### 【0032】(2)有機発光層

(構成材料)有機発光層の構成材料として使用する有機発光材料は、以下の3つの機能を併せ持つことが好ましい。

(a)電荷の注入機能：電界印加時に陽極あるいは正孔注入層から正孔を注入することができる一方、陰極層あるいは電子注入層から電子を注入することができる機能。

(b)輸送機能：注入された正孔および電子を電界の力で移動させる機能。

(c)発光機能：電子と正孔の再結合の場を提供し、これらを発光につなげる機能。

ただし、上記(a)～(c)の各機能全てを併せもつことは、必ずしも必要ではなく、例えば正孔の注入輸送性が電子の注入輸送性より大きく優れているものの中にも有機発光材料として好適なものがある。したがって、有機発光層における電子の移動が促進されて、有機発光層の中央付近で正孔と再結合可能な材料であれば好適に使用

することができる。

【0033】ここで、有機発光層における再結合性を向上させるために、有機発光材料の電子移動度を、 $1 \times 10^{-1} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 以上の値とするのが好ましい。この理由は、 $1 \times 10^{-1} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 未満の値となると、有機EL素子における高速応答が困難となったり、発光輝度が低下する場合があるためである。したがって、有機発光材料の電子移動度を、 $1.1 \times 10^{-1} \sim 2 \times 10^{-1} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ の範囲内の値とするのがより好ましく、 $1.2 \times 10^{-1} \sim 1.0 \times 10^{-1} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ の範囲内の値とするのがさらに好ましい。

【0034】また、有機発光層における有機発光材料の正孔移動度よりも、電子移動度を小さく制限しているのは、この逆となると、有機発光層に使用可能な有機発光材料が過度に制限される場合があり、また、発光輝度が低下する場合があるためである。一方、有機発光材料の電子移動度を、正孔移動度の $1/1000$ よりも大きく制限しているのは、電子移動度が過度に小さくなると、有機発光層の中央付近で正孔と再結合することが困難となり、やはり発光輝度が低下する場合があるためである。したがって、有機発光層における有機発光材料の正孔移動度( $\mu_h$ )と電子移動度( $\mu_e$ )とが、 $\mu_h/2 > \mu_e > \mu_h/500$ の関係を満足するのがより好ましく、 $\mu_h/3 > \mu_e > \mu_h/100$ の関係を満足するのがさらに好ましい。

【0035】また、第1の実施形態において、有機発光層に、上述した一般式(1)～(3)で表されるスチリル基を有する芳香族環化合物を使用することが好ましい。このようなスチリル基を有する芳香族環化合物を使用することにより、上述した有機発光層における有機発光材料の電子移動度および正孔移動度の条件を容易に満足することができる。ここで、炭素数が6～40の芳香族基のうち、好ましい核原子数5～40のアリール基としては、フェニル、ナフチル、アントラニル、フェナンスリル、ピレニル、コロニル、ピフェニル、ターフェニル、ピローリル、フラニル、チオフェニル、ベンゾチオフェニル、オキサジアゾリル、ジフェニルアントラニル、インドリル、カルバゾリル、ピリジル、ベンゾキノリル等が挙げられる。また、好ましい核原子数5～40のアリーレン基としては、フェニレン、ナフチレン、アントラニレン、フェナンスリレン、ピレニレン、コロニレン、ピフェニレン、ターフェニレン、ピローリレン、フラニレン、チオフェニレン、ベンゾチオフェニレン、オキサジアゾリレン、ジフェニルアントラニレン、インドリレン、カルバゾリレン、ピリジレン、ベンゾキノリレン等が挙げられる。

【0036】なお、炭素数が6～40の芳香族基は、さらに置換基により置換されていても良く、好ましい置換基として、炭素数1～6のアルキル基(エチル基、メチル基、i-プロピル基、n-プロピル基、s-ブチル



基、*t*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等)、炭素数1~6のアルコキシ基(エトキシ基、メトキシ基、*i*-プロポキシ基、*n*-プロポキシ基、*s*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基、ペントキシ基、ヘキシルオキシ基、シクロペントキシ基、シクロヘキシルオキシ基等)、核原子数5~40のアリール基、核原子数5~40のアリール基で置換されたアミノ基、核原子数5~40のアリール基を有するエステル基、炭素数1~6のアルキル基を有するエステル基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子が挙げられる。

【0037】また、有機発光層に、ベンゾチアゾール系、ベンゾイミダゾール系、ベンゾオキサゾール系等の蛍光増白剤や、スチリルベンゼン系化合物、8-キノリノール誘導体を配位子とする金属錯体を併用することも好ましい。また、ジスチリルアリーレン骨格の有機発光材料、例えば4,4'-ビス(2,2-ジフェニルビニル)ビフェニル等をホストとし、当該ホストに青色から赤色までの強い蛍光色素、例えばクマリン系あるいはホストと同様の蛍光色素をドープしたものを併用すること

も好適である。

【0038】(形成方法)次に、有機発光層を形成する方法について説明する。かかる形成方法は特に制限されるものではないが、例えば、真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB法、スパッタリング法等の方法を採用することができる。例えば、真空蒸着法により形成する場合、蒸着温度50~450℃、不活性ガス中、真空度 $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-3}$  Pa、成膜速度0.01~50 nm/秒、基板温度-50~300℃の条件を採用することが好ましい。また、結着剤と有機発光材料とを溶剤に溶かして溶液状態とした後、これをスピンコート法等により薄膜化することによっても、有機発光層を形成することができる。なお、有機発光層は、形成方法や形成条件を適宜選択し、気相状態の材料化合物から沈着されて形成された薄膜や、溶液状態または液相状態の材料化合物から固体化されて形成された膜である分子堆積膜とすることが好ましい。通常、この分子堆積膜は、LB法により形成された薄膜(分子累積膜)とは、凝集構造や高次構造の相違や、それに起因する機能的な相違により区分することができる。

【0039】(膜厚)有機発光層の膜厚については特に制限はなく、状況に応じて適宜選択することができるが、具体的に5 nm~5 μmの範囲内の値であることが好ましい。この理由は、有機発光層の膜厚が5 nm未満となると、発光輝度や耐久性が低下する場合があります、一方、有機発光層の膜厚が5 μmを超えると、印加電圧の値が高くなる場合があるためである。したがって、発光輝度や印加電圧の値等とのバランスがより良好となることから、有機発光層の膜厚を10 nm~3 μmの範囲内の値とすることがより好ましく、20 nm~1 μmの範

囲内の値とすることがさらに好ましい。

#### 【0040】(3) 電極

(陽極層)陽極層としては、仕事関数の大きい(例えば、4.0 eV以上)金属、合金、電気電導性化合物またはこれらの混合物を使用することが好ましい。具体的には、インジウムチンオキサイド(ITO)、インジウム銅、スズ、酸化亜鉛、金、白金、パラジウム、カーボン等の一種を単独で、または二種以上を組み合わせ使用することができる。また、陽極層の厚さも特に制限されるものではないが、10~1000 nmの範囲内の値とするのが好ましく、10~200 nmの範囲内の値とするのがより好ましい。さらに、陽極層に関しては、有機発光層から発射された光を外部に有効に取り出すことができるように、実質的に透明、より具体的には、光透過率が10%以上の値であることが好ましい。

【0041】(陰極層)一方、陰極層には、仕事関数の小さい(例えば、4.0 eV未満)金属、合金、電気電導性化合物またはこれらの混合物を使用することが好ましい。具体的には、マグネシウム、アルミニウム、インジウム、リチウム、ナトリウム、セシウム、銀等の一種を単独で、または二種以上を組み合わせ使用することができる。また陰極層の厚さも特に制限されるものではないが、10~1000 nmの範囲内の値とするのが好ましく、10~200 nmの範囲内の値とするのがより好ましい。

#### 【0042】(4) その他

また、図1には示さないが、有機EL素子への水分や酸素の侵入を防止するための封止層を、素子全体を覆うように設けることも好ましい。好ましい封止層の材料としては、テトラフルオロエチレンと、少なくとも1種のモノマーを含むモノマー混合物を共重合させて得られる共重合体；共重合主鎖中に環状構造を有する合フッ素共重合体；ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルメタクリレート、ポリイミド、ポリユリア、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリジクロロジフルオロエチレンまたはクロロトリフルオロエチレンとジクロロジフルオロエチレンとの共重合体；吸収率1%以上の吸水性物質；吸水率0.1%以下の防湿性物質；In, Sn, Pb, Au, Cu, Ag, Al, Ti, Ni等の金属；MgO, SiO, SiO<sub>2</sub>, GeO, NiO, CaO, BaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>等の金属酸化物；MgF<sub>2</sub>, LiF, AlF<sub>3</sub>, CaF<sub>2</sub>等の金属フッ化物；パーフルオロアルカン、パーフルオロアミン、パーフルオロポリエーテル等の液状フッ素化炭素；および当該液状フッ素化炭素に水分や酸素を吸着する吸着剤を分散させた組成物等が挙げられる。

【0043】また、封止層の形成にあたっては、真空蒸着法、スピンコート法、スパッタリング法、キャスト法、MBE(分子線エピタキシー)法、クラスターイオ

10

20

30

40

50



ンビーム蒸着法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法（高周波励起イオンプレーティング法）、反応性スパッタリング法、プラズマCVD法、レーザーCVD法、熱CVD法、ガスソースCVD法等を適宜採用することができる。

【0044】〔第2の実施形態〕次に、図2を参照して、この発明の第2の実施形態について説明する。図2は、第2の実施形態における有機EL素子102の断面図であり、陽極層10、無機薄膜層12、正孔輸送層13、有機発光層14および陰極層16を、基板上（図示せず。）に順次に積層した構造を有していることを表している。このように正孔輸送層13を設けることにより、注入された正孔を効率的に輸送する機能を発揮することができる。したがって、正孔輸送層13を設けることにより、正孔の有機発光層への移動が容易となり、有機EL素子の高速応答が可能となる。

【0045】なお、第2の実施形態の有機EL素子102は、無機薄膜層12と有機発光層14との間に、正孔輸送層13を挿入してある点を除いては、第1の実施形態の有機EL素子100と同一の構造を有している。したがって、以下の説明は、第2の実施形態における特徴的な部分である正孔輸送層13についてのものであり、その他の構成部分、例えば有機発光層14等については、第1の実施形態と同様の構成とすることができる。

#### 【0046】（1）構成材料

正孔輸送層を、有機化合物または無機化合物で構成することが好ましい。このような有機材料としては、例えば、フタロシアニン化合物、ジアミン化合物、含ジアミンオリゴマーおよび含チオフェンオリゴマー等を挙げることができる。また、好ましい無機化合物としては、例えば、アモルファスシリコン（ $\alpha$ -Si）、 $\alpha$ -SiC、マイクロクリスタルシリコン（ $\mu$ C-Si）、 $\mu$ C-SiC、II-VI族化合物、III-V族化合物、非晶質炭素、結晶質炭素およびダイヤモンド等を挙げることができる。

#### 【0047】（2）構造および形成方法

また、正孔輸送層は、一層構造に限らず、例えば、二層構造または三層構造であっても良い。さらに、正孔輸送層の膜厚についても特に制限されるものではないが、例えば0.5nm～5 $\mu$ mの範囲内の値とするのが好ましい。また、正孔輸送層の形成方法についても特に制限されるものでないが、正孔注入層の形成方法と同様の方法を採用することが好ましい。

【0048】〔第3の実施形態〕次に、図3を参照して、この発明の第3の実施形態について説明する。図3は、第3の実施形態における有機EL素子104の断面図であり、陽極層10、無機薄膜層12、正孔輸送層13、有機発光層14、電子注入層15および陰極層16を、基板上（図示せず。）に順次に積層した構造を有していることを表している。このように、電子注入層15

を設けることにより、電子を効率的に注入する機能を発揮することができる。したがって、電子注入層15を設けることにより、電子の有機発光層14への移動が容易となり、有機EL素子の高速応答が可能となる。

【0049】なお、第3の実施形態における有機EL素子104は、有機発光層14と陰極層16との間に、電子注入層15を挿入してある点を除いては、第2の実施形態の有機EL素子102と同一の構造を有している。したがって、以下の説明は、第3の実施形態における特徴的な部分である電子注入層15についてのものであり、その他の構成部分については、第1および第2の実施形態と同様の構成あるいは有機EL素子の分野において一般的に公知な構成とすることができる。

#### 【0050】（1）構成材料

電子注入層は、有機化合物あるいは無機化合物から構成することが好ましい。ただし、無機化合物から構成することにより、陰極からの電子の注入性や耐久性により優れた有機EL素子とすることができる。ここで、好ましい有機化合物として、8-ヒドロキシキノリンやオキサジアゾール、あるいはこれらの誘導体、例えば、8-ヒドロキシキノリンを含む金属キレートオキシノイド化合物等が挙げられる。

【0051】また、電子注入層を構成する無機化合物として、絶縁体または半導体を使用することが好ましい。電子注入層が絶縁体や半導体で構成されていれば、電流のリークを有効に防止して、電子注入性を向上させることができる。このような絶縁体としては、アルカリ金属カルコゲナイド（酸化物、硫化物、セレン化物、テルル化物）、アルカリ土類金属カルコゲナイド、アルカリ金属のハロゲン化物およびアルカリ土類金属のハロゲン化物からなる群から選択される少なくとも一つの金属化合物を使用するのが好ましい。電子注入層がこれらのアルカリ金属カルコゲナイド等で構成されていれば、電子注入性をさらに向上させることができる点で好ましい。

【0052】具体的に、好ましいアルカリ金属カルコゲナイドとしては、例えば、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{LiO}$ 、 $\text{Na}_2\text{S}$ 、 $\text{Na}_2\text{Se}$ および $\text{NaO}$ が挙げられ、好ましいアルカリ土類金属カルコゲナイドとしては、例えば、 $\text{CaO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BeO}$ 、 $\text{BaS}$ 、および $\text{CaSe}$ が挙げられる。また、好ましいアルカリ金属のハロゲン化物としては、例えば、 $\text{LiF}$ 、 $\text{NaF}$ 、 $\text{KF}$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{KCl}$ および $\text{NaCl}$ 等が挙げられる。また、好ましいアルカリ土類金属のハロゲン化物としては、例えば、 $\text{CaF}_2$ 、 $\text{BaF}_2$ 、 $\text{SrF}_2$ 、 $\text{MgF}_2$ および $\text{BeF}_2$ といったフッ化物や、フッ化物以外のハロゲン化物が挙げられる。

【0053】また、電子注入層を構成する半導体としては、 $\text{Ba}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Sr}$ 、 $\text{Yb}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Ga}$ 、 $\text{In}$ 、 $\text{Li}$ 、 $\text{Na}$ 、 $\text{Cd}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{Ta}$ 、 $\text{Sb}$ および $\text{Zn}$ の少なくとも一つの元素を含む酸化物、窒化物または酸化

窒化物等の一種単独または二種以上の組み合わせが挙げられる。また、電子注入層を構成する無機化合物は、微結晶または非晶質の絶縁性薄膜であることが好ましい。電子注入層がこれらの絶縁性薄膜で構成されていれば、より均質な薄膜が形成されるために、ダークスポット等の画素欠陥を減少させることができる。なお、このような無機化合物としては、上述したアルカリ金属カルコゲナイド、アルカリ土壌金属カルコゲナイド、アルカリ金属のハロゲン化物およびアルカリ土壌金属のハロゲン化物等が挙げられる。

#### 【0054】(2) 電子親和力

また、第1実施形態における電子注入層の電子親和力を1.8~3.6 eVの範囲内の値とすることが好ましい。電子親和力の値が1.8 eV未満となると、電子注入性が低下し、駆動電圧の上昇、発光効率の低下をまねく傾向があり、一方で、電子親和力の値が3.6 eVを超えると、発光効率の低い錯体が発生しやすくなったり、ブロッキング接合の発生を効率的に抑制することができる。したがって、電子注入層の電子親和力を、1.9~3.0 eVの範囲内の値とすることがより好ましく、2.0~2.5 eVの範囲内の値とすることがさらに好ましい。

【0055】また、電子注入層と有機発光層との電子親和力の差を1.2 eV以下の値とすることが好ましく、0.5 eV以下の値とすることがより好ましい。この電子親和力の差が小さいほど、電子注入層から有機発光層への電子注入が容易となり、高速応答可能な有機EL素子とすることができる。

#### 【0056】(3) エネルギーギャップ

また、第1実施形態における電子注入層のエネルギーギャップ(バンドギャップエネルギー)を2.7 eV以上の値とすることが好ましく、3.0 eV以上の値とすることがより好ましい。このように、エネルギーギャップの値を所定値以上、例えば2.7 eV以上と大きくしておけば、正孔が有機発光層を超えて電子注入層に移動することが少なくなる。したがって、正孔と電子との再結合の効率が向上し、有機EL素子の発光輝度が高まるとともに、電子注入層自体が発光することを回避することができる。

#### 【0057】(4) 構造

次に、無機化合物からなる電子注入層の構造について説明する。かかる電子注入層の構造は特に制限されるものではなく、例えば、一層構造であっても良く、あるいは、二層構造または三層構造であっても良い。また、電子注入層の厚さについても特に制限されるものではないが、例えば0.1 nm~1000 nmの範囲内の値とするのが好ましい。この理由は、無機化合物からなる電子注入層の厚さが0.1 nm未満となると、電子注入性が低下したり、あるいは機械的強度が低下する場合があるためであり、一方、無機化合物からなる電子注入層の厚

さが1000 nmを超えると高抵抗となり、有機EL素子の高速応答が困難となったり、あるいは成膜に長時間を要する場合があるためである。したがって、無機化合物からなる電子注入層の厚さを0.5~100 nmの範囲内の値とするのがより好ましく、1~50 nmの範囲内の値とするのがさらに好ましい。

#### 【0058】(5) 形成方法

次に、電子注入層を形成する方法について説明する。電子注入層の形成方法については、均一な厚さを有する薄膜層として形成出来れば特に制限されるものではないが、例えば、真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB法、スッパリング法等の方法を適用することができる。

【0059】[第4の実施形態] 次に、本発明の第4の実施形態について説明する。第4の実施形態は、無機薄膜層に、例えば、複数の無機化合物を用いた場合であっても、構成材料の組成比が均一な無機薄膜層が得られ、結果として、駆動電圧が小さくても高い発光輝度が得られ、しかも耐久性に優れた有機EL素子が効率的に得られる製造方法を提供するものである。すなわち、第4の実施形態においては、特定のターゲットおよび高周波マグネトロンスパッタリング法を用いて、無機薄膜層を形成することを第1の特徴としている。また、第4の実施形態は、例えば、複数の有機発光材料を用いた場合であっても、構成材料の組成比が均一な有機発光層が得られ、結果として、駆動電圧が小さく、高い発光輝度が得られ、しかも耐久性に優れた有機EL素子が効率的に得られる製造方法を提供するものである。

【0060】また、第4の実施形態として、高周波マグネトロンスパッタリング法用の真空槽と真空蒸着法用の真空槽とをそれぞれ別途に設ける一方、それらを予め連結しておき、真空蒸着法を実施した後、搬送装置により、基板を高周波マグネトロンスパッタリング法用の真空槽内に移動させることが好ましい。なお、第4の実施形態の製造方法を説明するにあたり、便宜上、有機EL素子の構成を第3の実施形態と同様としてある。

【0061】第4の実施形態の製造方法によれば、下記に示す各層を、それぞれ以下に示す製法により形成した。

40 陽極層： 真空蒸着法

無機薄膜層：高周波マグネトロンスパッタリング法

正孔輸送層：真空蒸着法

有機発光層：真空蒸着法

電子注入層：真空蒸着法

陰極層： 真空蒸着法

#### 【0062】(1) 陽極層および無機薄膜層の形成

陽極層および無機薄膜層を高周波マグネトロンスパッタリング法で形成するにあたり、A群およびB群の無機化合物からなるターゲットを用いることが好ましい。具体的に、かかるターゲットは、少なくともA群およびB群

の無機化合物を所定割合で含んだものであり、溶液法（共沈法）（濃度：0.01～10mol/リットル、溶媒：多価アルコール等、沈殿形成剤：水酸化カリウム等）や、物理混合法（攪拌機：ボールミル、ビーズミル等、混合時間：1～200時間）により原材料（平均粒子径1μm以下）を均一に混合した後、焼結（温度1200～1500℃、時間10～72時間、より好ましくは、24～48時間）し、さらに成型（プレス成型やHIP成型等）して得られたものが好ましい。これらの方法により得られたターゲットは、均一な特性を有しているという特徴がある。なお、成型する際の昇温速度を1～50℃/分の範囲内の値とするのがより好ましい。ただし、スパッタリング条件だけで組成比等を調節することができることから、A群およびB群の無機化合物を、それぞれ個別に、スパッタリングすることも好ましい。

【0063】また、高周波マグネトロンスパッタリングの条件は、特に制限されるものでないが、アルゴン等の不活性ガス中、真空度 $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-3}$  Pa、成膜速度0.01～50nm/秒、基板温度-50～300℃の条件を採ることが好ましい。このようなスパッタリング条件であれば、均一な膜厚を有する、緻密な無機薄膜層を形成することができる。

#### 【0064】（2）有機発光層の形成

図4および図5を参照して、異なる蒸着材料を同時に蒸発させて有機発光層を形成する方法を説明する。すなわち、真空蒸着装置201を一例として用い、基板203に、当該基板203を自転させるための回転軸線213Aを設定し、蒸着源212A～212Fをそれぞれ基板203の回転軸線213Aから離れた位置に配設し、基板203を自転させながら、当該基板203に対向して配置した複数の蒸着源212A～212Fから異なる蒸着材料を同時に蒸発させて蒸着を行うことを特徴としている。

【0065】ここで、図4および図5に示す真空蒸着装置201は、真空槽210と、この真空槽210内の上部に設置された、基板203を固定するための基板ホルダ211と、この基板ホルダ211の下方に対向配置された、蒸着材料を充填するための複数（6個）の蒸着源212A～212Fとを含んで構成されている。この真空槽210は、排気手段（図示せず。）により、内部を所定の減圧状態に維持できるようになっている。なお、蒸着源の数は、図面上6つ示されているが、これに限定されるものではなく、5つ以下であってもよく、あるいは7つ以上であってもよい。

【0066】また、基板ホルダ211は、基板203の周縁部を支持する保持部212を備え、真空槽210内で、基板203を水平に保持するように構成されている。この基板ホルダ211の上面の中央部分には、基板203を回転（自転）させるための回転軸部213が垂直方向に立設されている。この回転軸部213には、回

転騒動手段であるモータ214が接続され、モータ214の回転動作により、基板ホルダ211に保持された基板203が、当該基板ホルダ211とともに回転軸部213を回転中心として自転するようになっている。すなわち、基板203の中心には、回転軸部213による回転軸線213Aが垂直方向に設定されている。

【0067】次に、このように構成された真空蒸着装置201を用いて、二種類の有機発光材料（ホスト材料とドーパント材料）から、有機発光層12を基板203上に成膜する方法について、具体的に説明する。まず、図4に示すような平面正方形の基板203を用意し、この基板203を基板ホルダ211の保持部212に係止して水平な状態とする。この点、図4に示す基板203が水平状態に保持されているのは、このことを示している。

【0068】ここで、有機発光層12を成膜するにあたり、仮想円221上で、隣接する二つの蒸着源212Bおよび212Cに、ホスト材料とドーパント材料とをそれぞれ充填した後、排気手段により、真空槽210内を所定の真空度、例えば $1.0 \times 10^{-4}$  Torrになるまで減圧する。次いで、蒸着源212Bおよび212Cを加熱して、各蒸着源212Bおよび212Cからそれぞれホスト材料とドーパント材料とを同時に蒸発させるとともに、モータ214を回転騒動させて、基板203を回転軸線213Aに沿って所定速度、例えば1～100rpmで回転させる。このようにして、基板203を自転させながらホスト材料とドーパント材料とを共蒸着して有機発光層12を成膜する。このとき、図5に示すように、蒸着源212Bおよび212Cは、基板203の回転軸線213Aから、水平方向に所定距離Mだけ離れた位置に設けられているので、基板203の回転により、ホスト材料やドーパント材料等の蒸着材料における基板203への入射角度を規則的に変化させることができる。したがって、蒸着材料を基板203に対して一様に付着させることができ、電子注入層14の膜面内で、蒸着材料の組成比が均一、例えば、濃度ムラが±10%（モル換算）である薄膜層を確実に成膜することができる。また、このように蒸着を実施することにより、基板203を公転させなくてもよいので、そのスペースや設備が不要になり、最小限のスペースで経済的に成膜を行うことができる。なお、基板を公転させるとは、基板以外に存在する回転軸の周りを回転させることをいい、自転させる場合よりも広い空間が必要となる。

【0069】また、同時蒸着を実施するにあたり、基板203の形状は特に限定されないが、例えば、図4に示すように、基板203が短形平板状である場合、この基板203の回転軸線213Aを中心とする仮想円221の円周上に沿って複数の蒸着源212A～212Fを配設し、仮想円221の半径をM、基板203の一辺の長さをLとしたときに、 $M > (1/2) \times L$ を満足するこ

10

20

30

40

50

とが望ましい。なお、基板 203 の辺の長さがそれぞれ同一でなく、異なる場合には、最も長い辺の長さを L とする。このように構成することにより、複数の蒸着源 212A~212F から、基板 203 に対する蒸着材料の入射角度を互いに同一にできるので、蒸着材料の組成比をより容易に制御することができる。また、このように構成することにより、蒸着材料が、基板 203 に対して一定の入射角度を以て蒸着されるため、垂直に入射することがなくなり、膜面内における組成比の均一性を一層向上させることができる。

【0070】また、第 4 の実施形態の製造方法を実施するにあたり、図 4 に示すように、複数の蒸着源 212A~212F を、基板 203 の回転軸線 213A を中心とする仮想円 221 の円周上に配設し、複数の蒸着源 212A~212F の配設数（個数）を n としたときに、各蒸着源 212A~212F を、仮想円 221 の中心から  $360^\circ / n$  の角度で配設することが好ましい。例えば、蒸着源 212 を 6 個配設する場合には、仮想円 221 の中心から  $60^\circ$  の角度で配設することが好適である。このように配置すると、基板 203 の各部分に対し、複数の蒸着材料を順次重ねるように成膜できるので、膜の厚さ方向において、組成比が規則的に異なる薄膜層を容易に成膜することができる。

【0071】次に、上述した同時蒸着方法により成膜した有機発光層における組成の均一性についてより詳細に説明する。一例として、ホスト材料として Alq を用い、ドーパント材料として Cs を用い、図 6 に示す基板 203 を 5 rpm で回転させながら、厚さ約 1000 オングストローム（設定値）の薄膜層を以下の条件で同時蒸着した。

Alq の蒸着速度： 0.1~0.3 nm/s

Cs の蒸着速度： 0.1~0.3 nm/s

10 Alq/Cs の膜厚：1000 オングストローム（設定値）

【0072】次いで、図 6 に示すガラス基板 203 上の測定点（4A~4M）における得られた薄膜層の膜厚を、触針式膜厚計を用いて測定するとともに、Cs/Al（Alq 中の Al）組成比（原子比）を X 線光電子分光装置（XPS）を用いて測定した。なお、図 6 に示すガラス基板 203 上の測定点（4A~4M）は、基板 203 の表面を、予め 16 等分して、一辺の長さ P が 50 mm の正方形の区画を設定し、これらの区画における任意の角部（13 箇所）としたものである。得られた結果を表 1 に示す。

【0073】

【表 1】

測定点	膜厚 (Å)	Cs/Al
4A	1053	1.0
4B	1035	1.0
4C	1047	1.0
4D	1088	1.1
4E	1091	1.0
4F	1093	1.1
4G	1082	1.1
4H	1075	1.0
4I	1082	1.1
4J	1065	1.1
4K	1010	1.0
4L	1008	1.0
4M	1025	1.0

【0074】一方、203 を回転させない場合は、上記同時蒸着方法と同様の蒸着条件において、厚さ約 1000 オングストローム（設定値）の薄膜層を形成した。得られた薄膜層の測定点（4A~4M）における膜厚お

よび Cs/Al の組成比（原子比）を測定し、結果を表 2 に示す。

【0075】

【表 2】

測定点	膜厚 (Å)	Cs/Al
4 A	895	0.6
4 B	941	1.1
4 C	884	1.1
4 D	911	0.7
4 E	922	1.1
4 F	1022	0.8
4 G	919	1.2
4 H	1015	1.3
4 I	1067	0.7
4 J	908	1.2
4 K	895	0.5
4 L	920	1.0
4 M	950	1.1

【0076】これらの結果から明らかなように、上述した同時蒸着方法によれば、基板203上の測定点(4A~4M)にて、膜厚が1008~1093オングストロームの範囲内という極めて均一な厚さで、かつ、Cs/Alの組成比(原子比)が1.0~1.10の範囲内という極めて均一な組成比である薄膜層が得られることが確認された。一方、上述した同時蒸着方法と異なる製造方法を用いた場合、基板203上の測定点(4A~4M)にて、膜厚が884~1067オングストロームの範囲内の値であり、Cs/Alの組成比が0.6~1.3の範囲内の値であることが確認された。

【0077】

【実施例】 【実施例1】

(1) 有機EL素子の製造準備

実施例1の有機EL素子を製造するにあたっては、まず、厚さ1.1mm、縦25mm、横75mmの透明なガラス基板上に、陽極層としてITOからなる厚さ75nmの透明電極膜を形成した。以下、このガラス基板と陽極層とを併せて基板とする。続いて、この基板をイソプロピルアルコールで超音波洗浄し、さらに、N<sub>2</sub>(窒素ガス)雰囲気中で乾燥させた後、UV(紫外線)およびオゾンを用いて10分間洗浄した。

【0078】(2) 無機薄膜層の形成

次いで、陽極層を形成した基板を、高周波スパッタリング装置と真空蒸着装置における共用の真空槽内に配置するとともに、無機薄膜層を構成する酸化スズおよび酸化ルテニウムからなるターゲット(組成比10:1)を真空槽内に装着した。次いで、真空槽内を真空度1×10

5 Torrまで減圧した状態で、出力100W、基板温度200℃の条件でスパッタリングし、膜厚10nmの無機薄膜層を形成した。

【0079】(3) 有機発光層等の形成

次いで、真空蒸着装置に切り換えて、図5に示すように、真空蒸着装置における真空槽の基板ホルダに装着するとともに、有機発光層の一部を構成する芳香族化合物(DPVTTP)を蒸着源212Bに、同様に有機発光層の一部を構成する芳香族化合物(DPAVBi)を蒸着源212Cに、電子注入層を構成する有機化合物(Alq)を蒸着源212Dに、陰極層の一部を構成する金属(Al)を蒸着源212E、陰極層の一部を構成する金属(Li)を蒸着源212Fにそれぞれ充填した。次いで、真空槽内を、1×10<sup>6</sup> Torr以下の真空度になるまで減圧した後、基板の陽極層および無機薄膜層上に、有機発光層、電子注入層および陰極層を順次積層して有機EL素子を得た。なお、このとき、有機発光層の形成から陰極層の形成までの間は、一度も真空状態を破ることなく、同一真空条件であった。

【0080】なお、より具体的には、蒸着源212Bおよび蒸着源212Cから、以下に示す条件で、それぞれDPVTTPおよびDPAVBiを同時に蒸発させて、無機薄膜層上に有機発光層を形成した。

DPVTTPの蒸着速度: 0.5 nm/s

DPAVBiの蒸着速度: 0.1 nm/s

DPVTTP/DPAVBiの膜厚: 40 nm

すなわち、同時蒸着するにあたり、第4の実施形態に示す方法にしたがった。すなわち、使用した蒸着源212

Bおよび212Cは、基板の回転軸線から、水平方向に30mmずれた位置にそれぞれ設けられており、その状態で加熱して、各蒸着源からそれぞれDPVTPおよびDPAVBiを同時に蒸発させるとともに、モータを回転駆動させて、基板を回転軸線に沿って5rpmで自転させながら有機発光層を成膜した。次いで、蒸着源212Dから、以下に示す条件で、Alqを蒸発させて、有機発光層上に、電子注入層を形成した。

Alqの蒸着速度：0.2nm/s

Alqの膜厚：5nm最後に、蒸着源212Eから10

Alおよび蒸着源212FからLiを蒸発させて

、電子注入層上に陰極層を形成し、有機EL素子とした。

Alの蒸着速度：1nm/s

Liの蒸着速度：0.01nm/s

Al/Liの膜厚：200nm

【0081】(4)有機EL素子の評価

得られた有機EL素子における陰極層をマイナス(-)電極、陽極層をプラス(+)電極として、両電極間に8Vの直流電圧を印加した。このときの電流密度は1.5mA/cm<sup>2</sup>であり、発光輝度は127nit(cd/m<sup>2</sup>)であった。また、発光色は青色であることを確認した。さらに、耐久性評価として、10mA/cm<sup>2</sup>で定電流駆動したところ、1000時間以上経過後にも、特にリーク電流の発生は見られなかった。

【0082】

【表3】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
陽極層				
材料	ITO	ITO	ITO	ITO
Ip(eV)	5.0	5.0	5.0	5.0
膜厚(nm)	75	75	75	75
無機導膜層				
材料	酸化Sn/ 酸化Ru	SiO <sub>2</sub> / 酸化Ru	GeO <sub>2</sub> / 酸化Mo	SiO <sub>2</sub> /酸化Ru (10/1.5)
Ip(eV)				
膜厚(nm)	1	2	1	5
発光層				
材料	DPVTP /DPAVBi	DPVTP /DPAVBi	DPVTP /DPAVBi	DPVTP /DPAVBi
膜厚(nm)	40	40	40	40
電子注入層				
材料	Alq	Alq		Alq
膜厚(nm)	5	5		5
陰極層				
材料	Al/Li	Al/Li	Al/Li	Al/Li
膜厚(nm)	200	200	200	200
電流密度 (mA/cm <sup>2</sup> )	1.5	1.7	1.3	1.0
発光輝度 (cd/m <sup>2</sup> )	127	137	114	130
耐久性	1000時間 以上	1000時間 以上	1000時間 以上	1000時間以上

【0083】

【表4】

	比較例 1	比較例 2	比較例 3
陽極層 材料 Ip(eV) 膜厚(nm)	ITO 5.0 75	ITO 5.0 75	ITO 5.0 75
無機薄膜層 材料 Ip(eV) 膜厚(nm)		酸化 Sn 10	酸化 Ru 10
発光層 材料 膜厚(nm)	DPVTP /DPAVBi 40	DPVTP /DPAVBi 40	DPVTP /DPAVBi 40
電子注入層 材料 膜厚(nm)	Alq 5	Alq 5	Alq 5
陰極層 材料 膜厚(nm)	Al/Li 200	Al/Li 200	Al/Li 200
電流密度 (mA/cm <sup>2</sup> )	1.5	0.9	0.6
発光輝度 (cd/m <sup>2</sup> )	127	68	20
耐久性	1000 時間 未満	1000 時間 以上	1000 時間 以上

【0084】〔実施例 2～4〕実施例 1 の有機化合物の種類や、添加比率を変えたほかは、実施例 1 と同様に有機 EL 素子を作製して、発光輝度等を評価した。得られた結果を表 3 に示す。

【0085】〔比較例 1〕比較例 1 の有機 EL 素子の構造は、実施例 1 において無機薄膜層を形成しなかったほかは、実施例 1 の有機 EL 素子の構造と同様であり、実施例 1 と同様に製造した。そして、得られた有機 EL 素子に、実施例 1 と同様に 10 V の直流電圧を印加した。その結果、青色の発光が観察されたが、その際の電流密度は 2.2 mA/cm<sup>2</sup> であり、発光輝度は 127 n i t (cd/m<sup>2</sup>) であった。また、実施例 1 と同様にして、10 mA/cm<sup>2</sup> で定電流駆動したところ、1000 時間以内に、リーク電流が発生し、有機 EL 素子の発光が停止した。

【0086】〔比較例 2〕比較例 1 の有機 EL 素子の構造は、実施例 1 の有機 EL 素子の構造と同様であるが、実施例 1 と異なり、無機薄膜層に酸化スズのみを用いている。そして、得られた有機 EL 素子に、実施例 1 と同様に 10 V の直流電圧を印加した。その結果、青色の発光が観察されたが、その際の電流密度は 0.9 mA/cm<sup>2</sup> であり、発光輝度は 68 n i t (cd/m<sup>2</sup>) であった。ただし、実施例 1 と同様にして、10 mA/cm<sup>2</sup> で定電流駆動したところ、1000 時間後であっても、リーク電流が発生することはなかった。

【0087】〔比較例 3〕比較例 1 の有機 EL 素子の構造は、実施例 1 の有機 EL 素子の構造と同様であるが、実施例 1 と異なり、無機薄膜層に窒化アルミニウムのみを用いている。そして、得られた有機 EL 素子に、実施例 1 と同様に 10 V の直流電圧を印加した。その結果、青色の発光が観察されたが、その際の電流密度は 0.6 mA/cm<sup>2</sup> であり、発光輝度は 20 n i t (cd/m<sup>2</sup>) であった。ただし、実施例 1 と同様にして、10 mA/cm<sup>2</sup> で定電流駆動したところ、1000 時間後であっても、リーク電流が発生することはなかった。

【0088】

【発明の効果】以上、詳細に説明したように、本発明によれば、有機 EL 素子に無機薄膜層を設けた場合であっても、例えば、特定の無機化合物を複数組み合わせることで無機薄膜層を構成することにより、トンネル効果を利用することなく、無機薄膜層中に中間準位を形成して電荷を注入することができるようになった。すなわち、本発明によれば、耐久性に優れるとともに、駆動電圧が低く、しかも発光輝度が高い有機 EL 素子、およびそのような有機 EL 素子が効率的に得られる有機 EL 素子の製造方法を提供することができるようになった。

【図面の簡単な説明】

【図 1】第 1 の実施形態における有機 EL 素子の断面図である。

【図 2】第 2 の実施形態における有機 EL 素子の断面図



である。

【図 3】第 3 の実施形態における有機 EL 素子の断面図である。

【図 4】第 4 の実施形態における真空蒸着装置の斜視図である。

【図 5】第 4 の実施形態における真空蒸着装置の断面図である。

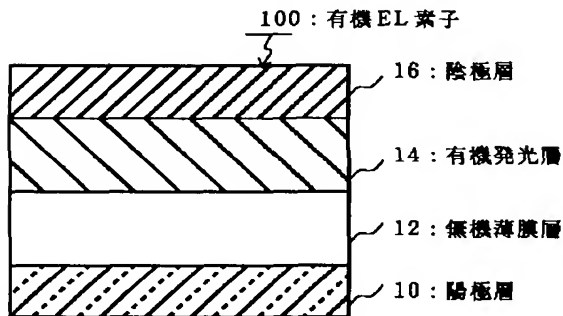
【図 6】基板における測定点の説明に供する図である。

【符号の説明】

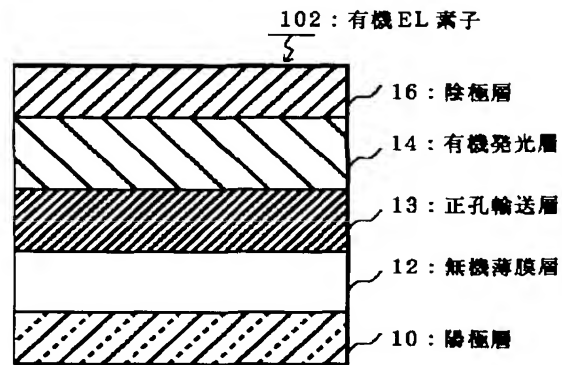
- 10 陽極層
- 12 無機薄膜層
- 13 正孔輸送層
- 14 有機発光層
- 15 電子注入層

- 16 陰極層
- 20 透光性基板 (ガラス基板)
- 30 基板
- 100、102、104 有機 EL 素子
- 201 真空蒸着装置
- 203 基板
- 210 真空槽
- 211 基板ホルダ
- 212 保持部
- 212A～212F 蒸着源
- 213 回転軸部
- 213A 回転軸線
- 214 モータ
- 221 仮想円

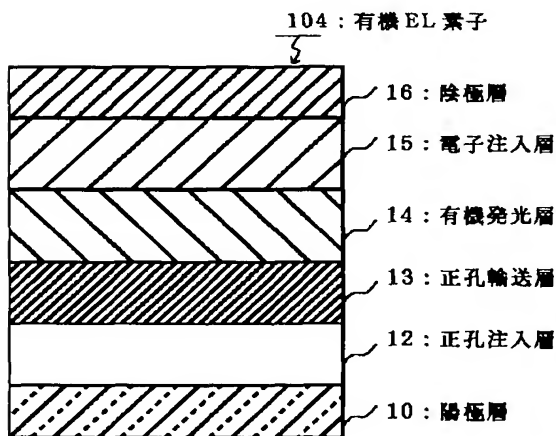
【図 1】



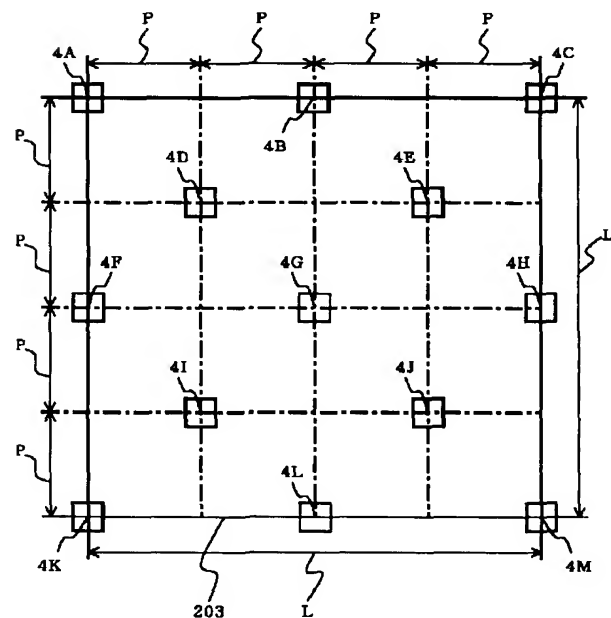
【図 2】



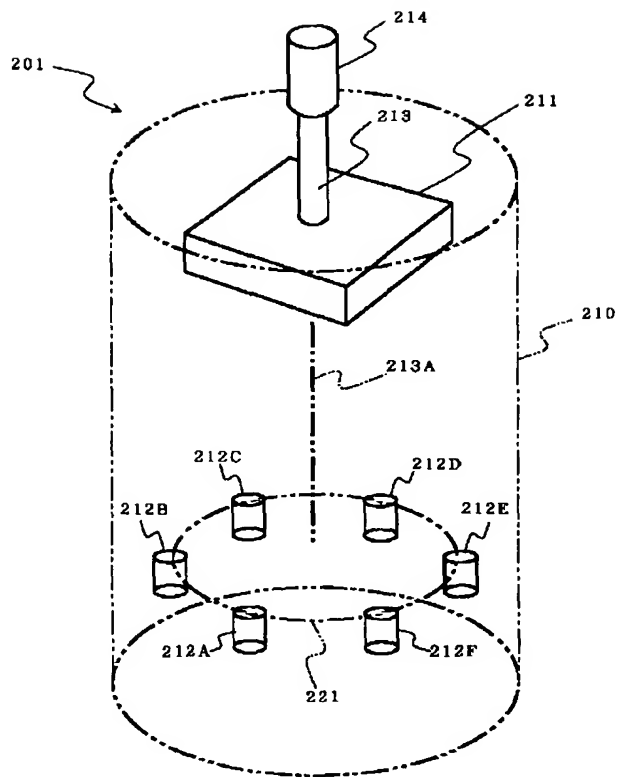
【図 3】



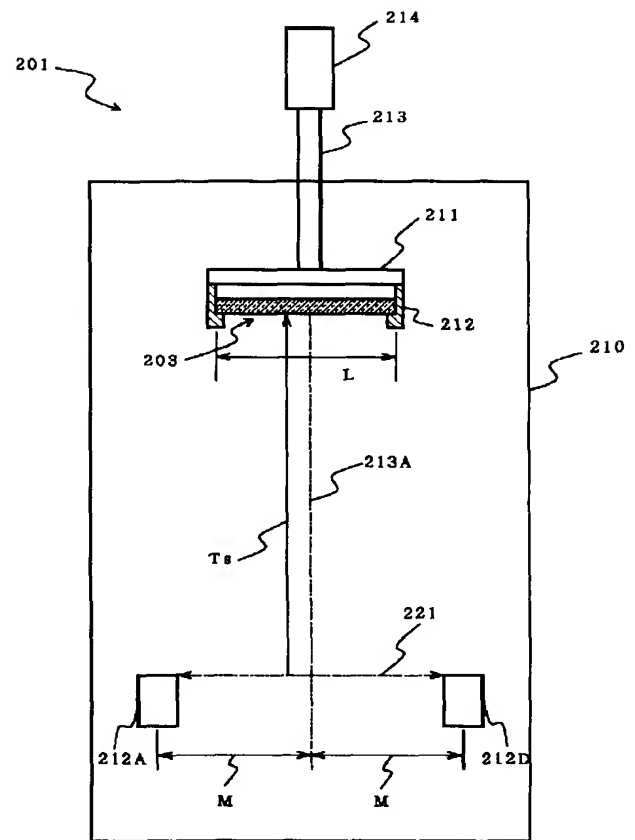
【図 6】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

H 0 5 B 33/10  
33/14

識別記号

F I

H 0 5 B 33/10  
33/14

テーマコード (参考)

B

F ターム (参考) 3K007 AB00 AB02 AB04 AB06 AB13  
AB18 BB01 BB05 CA01 CB01  
DA00 DB03 EA04 EB00 EC00  
FA01 FA03